



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 799673

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 24.04.72 (21) 1779129/23-26

(23) Приоритет - (32) 07.05.71

(31) Р 2122620.0 (33) ФРГ

Опубликовано 23.01.81 Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 25.01.81

(51) М. Кл.³

С 10 В 55/00

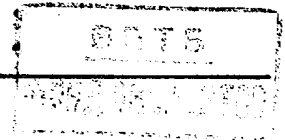
(53) УДК 665.642.
.4(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Франц Шибер (ФРГ), Петар Хусняк, Фране Паро (Югославия),
Конрад Коциоль, Баптист Ценк (ФРГ), Нада Ленач-Лукаевич
(Югославия), Дитер Цёллнер, Петер Вальзер и Фридрих Риттманн
(ФРГ)

(71) Заявители

Иностранные фирмы
"К. Конрадти" (ФРГ) и "Ина-Прерада-Загреб
Рафинерия Зизак" (Югославия)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОКСА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ

1

Изобретение касается способа получения специальных коксов, которые являются пригодными для изготовления термически и электрически крайне нагружаемых графитовых электродов для использования в дуговых печах.

У таких графитовых электродов наряду с особенно высокой механической прочностью требуется высокая термоударная прочность, т.е. при очень больших температурных амплитудах в течение относительно короткого временного интервала электроды должны оставаться без трещин. Эта термоударная прочность определяется видом используемого для изготовления электрода сырья.

Улучшение экономичности электрометаллургического производства достигается, например, с помощью большего количества единиц дуговых печей с более высокой производительностью плавки, что возможно лишь тогда, когда имеются в наличии большие трансформаторы и электрически высоконагружаемые и термоударопрочные графитовые электроды.

Решающее значение для получения графитовых электродов с низкими коэффициентами теплового расширения,

2

высокой электрической и термической проводимостью, а также с хорошей механической прочностью имеет использование коксов с определенными качественными признаками, т.е. с высокой плотностью и низким содержанием серы хорошо графитируемых, обладающих низкими коэффициентами термического расширения. Они, как правило, имеют непрерывную продольную структуру и при микроскопическом рассмотрении показывают большие области анизотропии.

Известен способ получения высококачественного кокса для электродов, включающий коксование сырья, состоящего из 70-90% ароматических продуктов термического крекинга (смолы) и 10-30% остатков вакуумной дистилляции нефти [1].

Этому способу присущ тот недостаток, что высококачественный кокс для электродов получают из дорогостоящего сырья, содержащего ароматические углеводороды и полученного вакуумной дистилляцией.

Цель изобретения - удешевление получения специальных коксов, которые являются пригодными для изготовления электрических и термических

5

10

15

20

25

30

высоконагружаемых графитовых электродов.

Цель достигается тем, что в качестве сырья используют смесь из 50-90% остатка атмосферной дистилляции нефти с плотностью от 0,935 до 0,965 г/см³, вязкостью от 2,8 до 4,3° Энглера при 100°С, содержанием серы от 0,85 до 1,10%, коксовым значением по Конрадсону от 5 до 7%, содержанием ароматических углеводородов от 40 до 60%, содержанием асфальтенов ниже 1,8%, с долей фракции с температурой кипения от 250 до 350°С менее 20% и содержанием золаобразующих элементов менее 0,05%, и 10-50 вес.% смолы каталитического крекинга с плотностью от 0,90 до 0,95 г/см³, вязкостью по Энглеру от 2,5 до 3,2° при 50°С, содержанием серы менее 0,6, коксовым значением по Конрадсону от 3,5 до 4,5%, содержанием ароматики более 35%, содержанием асфальтенов менее 0,6%, 8-12% фракции с температурой кипения от 250 до 300°С, 30-40% фракции с температурой кипения 300-350°С или 10-50% газовых и нефтяных рециркулятов с температурами кипения от 250 до 370°С.

Получение необходимых для предлагаемого способа исходных веществ, а именно остатка атмосферной дистилляции и освобожденного от катализатора каталитического остатка, осуществляется обычными путями.

Производимые коксы обычно получают с намного преобладающей долей каталитической компоненты. Однако уже со значительно меньшими долями в 10-50%, преимущественно 20-40%, освобожденного от катализатора каталитического остатка в смеси с остатком атмосферной перегонки при точном соблюдении характеристик остатка атмосферной дистилляции и высокого рецикла получают коксы с очень низким коэффициентом термического расширения.

В таблице приведены характеристики остатка атмосферной дистилляции, используемого для получения специального кокса, при различных нагрузках.

Характеристики	Паннонежская нефть, провинция А	Паннонежская нефть, провинция В
Плотность, г/см ³	0,935	0,936
Сера, %	0,98	0,95
Вязкость при 100°С, °Е	2,67	3,81

Продолжение таблицы

Характеристики	Паннонежская нефть, провинция А	Паннонежская нефть, провинция В
5 Коксовое значение по Конрадсону, %	5,10	6,56
10 Содержание ароматики, %	44	57
Содержание асфальта, %	0,9	1,6
15 Доля фракции (250-350°С), %	15,6	16,5
20 Золаобразующие элементы, %	0,05	0,02
Освобожденный от катализатора каталитический остаток, который приращивается в количестве 20-40%, имеет следующие характеристики:		
25 Плотность, г/см ³		0,93
Вязкость при 50°С, °Энглера		2,8
Содержание серы, %		0,5
30 Коксовое значение по Конрадсону, %		4,1
Содержание ароматики, %		39
Содержание асфальта, %		0,5
Доля фракции (250-350°С), %		8,45
35 Золаобразующие элементы, %		0,01
В коксовальной установке используют 800 т сырья, при этом берут 50% остатка атмосферной дистилляции и 40% остатка каталитического крекинга, освобожденного от катализатора.		
40 Температура коксования 487°С, давление 4,6 атм, время выдержки в коксовальной установке 36 ч.		
Рециркуляцию поддерживают в соотношении 1:2,1:3. Выход свежего кокса составляет 26%. При отбензинивании нефти повышается доля газойля в сравнении с нормальным крекингом, в то время как количество бензила падает. Содержание С ₃ и С ₄ меньше нормального.		
45 Установленные характеристики для свежего кокса:		
Летучие составные части, %		0,05-8,5
Действительная плотность, г/см ³		1,37-1,39
60 Кажущаяся плотность, г/см ³		0,98
Сера, %		1,11-1,15
Зола, %		0,06
65 Структура продольно непрерывная, анизотропная.		

Затем кокс кальцинируют обычным путем во вращающихся трубчатых печах при 1250°C.

Кальцинат кокса в нескольких пробах показывает следующие результаты анализов:

Содержание воды, % от 0,1 до 0,3
Летучие составные части, % от 0,2 до 0,5
Содержание золы, % от 0,05 до 0,2
Серосодержание, % от 0,8 до 1,0
Действительная плотность после отжига при 1300°C, г/см³ от 2,11 до 3,13

Термический коэффициент объемного расширения графитированных брикетов после обработки при 2700°C, 10⁻⁶/°C от 3,5 до 4,0

Термический коэффициент расширения переработанного в образцы графита кокса, 10⁻⁶/°C от 0,7 до 0,8
Форма зерна Продолжно непрерывная

Вид Металлически блестящий, стелющаяся текстура, кристаллический

Структура Плотная, обедненная порами, прочностенная
Высокая степень анизотропности, хорошая структурная предварительная ориентация, присутствие с большой поверхностью гомогенно образованных продолжно направленных анизотропных областей

Графитируемость Очень хорошая

Свойства получаемого кокса ухудшаются, если в питательном стержне характеристиками для компоненты атмосферной дистилляции повышается доля освобожденного от катализатора остатка каталитического крекинга. Так, например, падает истинная плотность кокса с 2,11-2,13 г/см³ при 20-40% части освобожденного от катализатора каталитического остатка до 2,09 г/см³ при части освобожденного от катализатора каталитического остатка выше 50%.

Пористость кокса при использовании сырья с долей в 20-40% освобожденного от катализатора каталитического ос-

татка самая благоприятная. Поры имеют среднюю величину. Уже при доле выше 50% освобожденного от катализатора каталитического остатка поры кокса изменяются и имеют большое сечение. Анизотропные области, напротив, при доле освобожденного от катализатора каталитического остатка выше 50% имеют малую поверхность. Эти показатели относятся также к коксам, которые получают из чистого свободного от катализатора каталитического остатка.

Выход свежего кокса при 20-30% доли свободной от катализатора каталитической фракции имеет максимум. Это указывает на особые химические процессы, которые предположительно мотивированы специальным составом получаемых из паннонежской нефти компонентов.

Вышеописанное изобретение представляет возможность экономичного получения специальных коксов, которые являются необходимыми для высокнагружаемых графитовых электродов, так как с одной стороны отпадает необходимая до сих пор предварительная дорогая обработка установки коксования и с другой стороны достаточна уже значительно меньшая доля свободного от катализатора каталитического остатка, чтобы получить традиционными способами специальный, электродный кокс.

Формула изобретения

Способ получения кокса для электродов, включающий коксование остатков переработки нефти, отличающийся тем, что, с целью удешевления кокса, в качестве сырья используют смесь из 50-90% остатка атмосферной дистилляции нефти с плотностью от 0,935 до 0,965 г/см³, вязкостью от 2,8 до 4,3° Энглера при 100°C, содержанием серы от 0,85 до 1,10%, коксовым значением по Конрадсону от 5 до 7%, содержанием ароматических углеводородов от 40 до 60%, содержанием асфальтенов ниже 1,8%, с долей фракции с температурой кипения от 250 до 350°C менее 20% и содержанием золаобразующих элементов менее 0,05%, и 10-50 вес.% смолы каталитического крекинга с плотностью от 0,90 до 0,95 г/см³, вязкостью по Энглера от 2,5 до 3,2° при 50°C, содержанием серы менее 0,6%, коксовым значением по Конрадсону от 3,5 до 4,5%, содержанием ароматики более 35%, содержанием асфальтенов менее 0,6%, 8-12% фракции с температурой кипения от 250 до 300°C, 30-40% фрак-

ции с температурой кипения 300-350°C
или 10-50% газовых и нефтяных ре-
циркулятов с температурами кипения
от 250 до 370°C.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Патент США № 2922755,
кл. 208-39, опублик. 1960.

Составитель Р. Горяинова
Редактор В. Жиленко Техред М. Кошгура Корректор Л. Иван
Заказ 10109/88 Тираж 559 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4